



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑤① Int. Cl.⁵:
A 61 K 6/083

⑧⑦ **EP 0 368 657 B1**

⑩ **DE 689 08 087 T 2**

DE 689 08 087 T 2

②① Deutsches Aktenzeichen:	689 08 087.5
⑥⑥ Europäisches Aktenzeichen:	89 311 603.8
⑥⑥ Europäischer Anmeldetag:	9. 11. 89
⑧⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA:	16. 5. 90
⑧⑦ Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	4. 8. 93
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt:	18. 11. 93

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
11.11.88 JP 286404/88

⑦③ Patentinhaber:
Kuraray Co., Ltd., Kurashiki, Okayama, JP

⑦④ Vertreter:
Strehl, P., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.;
Schübel-Hopf, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Groening,
H., Dipl.-Ing.; Lang, G., Dipl.-Phys.; Rasch, M.,
Dipl.-Ing. Univ., Pat.-Anwälte, 80538 München

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT, NL

⑦② Erfinder:
Okada, Koichi, Kurashiki-City, JP; Omura, Ikuo,
Kurashiki-City, JP

⑤④ Dentales Restaurationsmaterial.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 689 08 087 T 2

Die Erfindung betrifft dentale Wiederherstellungsmaterialien. Insbesondere betrifft die Erfindung neuartige dentale Wiederherstellungsmaterialien, bei denen es sich um Polymerkomposite handelt, die eine hohe Dichte eines ultrafeinen anorganischen Füllstoffs enthalten. Der Ausdruck "dentales Wiederherstellungsmaterial" bedeutet hier ein Kompositmaterial für dentale Zwecke, das im allgemeinen als "dentales Komposit-harz" bezeichnet wird und das als Material zur Füllung und Wiederherstellung von Zähnen, als Material zur Herstellung von Inlays, künstlichen Kronen, künstlichen Zähnen, als Material zur Herstellung von Brücken und dergl. verwendet wird.

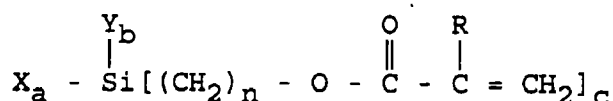
In neuerer Zeit ist auf dem Gebiet der Zahnheilkunde die Verwendung von Zusammensetzungen, die einen anorganischen Füllstoff und ein Monomeres enthalten, z.B. von Kompositharzen für dentale Zwecke, üblich geworden. Es ist bekannt, daß anorganische Füllstoffe, die in den Kompositharzen für dentale Zwecke verwendet werden, verschiedene günstige Effekte im Bereich der Zahnheilkunde ausüben, wenn der Bereich der Teilchengröße geeignet gewählt wird. Genauer gesagt, während granulierten Füllstoffe mit einer Teilchengröße von nicht mehr als 20 μm in der Vergangenheit verwendet wurden, werden heute feinere Füllstoffe mit einer Teilchengröße von nicht mehr als 0,1 μm häufig verwendet, wie in den japanischen Offenlegungsschriften 107189/1979, 82303/1982, 101409/1984 und 148109/1986 sowie in den japanischen Patentschriften 500150/1982 und 501090/1986 gezeigt wird. Man nimmt an, daß die Verwendung derartig feiner Füllstoffe zu einer Erhöhung der mechanischen Festigkeit, einer Verbesserung der Polierbarkeit (Glanzentwicklung beim Polieren) und zur Abriebfestigkeit beiträgt, und diese Technik gewinnt daher im dentalen Bereich stark an Bedeutung.

Die anorganischen Füllstoffe, die in Kompositharzen für dentale Zwecke verwendet werden, werden im allgemeinen einer

vorbereitenden Oberflächenbehandlung unterworfen. Die Oberflächenbehandlung verbessert die Benetzbarkeit an der Füllstoff-Monomer-Grenzfläche, verbessert die Dispergierbarkeit des Füllstoffs in der Zusammensetzung und macht es möglich, den Füllstoffgehalt zu erhöhen. Als Folge davon weisen Kompositharz-Formkörper, die durch Polymerisation des Monomeren erhalten wurden, eine verbesserte mechanische Festigkeit auf, und zwar aufgrund der guten Haftung an der Füllstoff-Harz-Grenzfläche. Fachleuten für derartige Zwecke bekannte Oberflächenbehandlungsmittel sind Silankupplungsmittel, und zwar typischerweise gamma-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan.

Andererseits ist die Verwendung anderer Silankupplungsmittel, die eine längere Alkylengruppe als Abstandshalter zwischen der Methacryloylgruppe und der Silylgruppe aufweisen, zur Oberflächenbehandlung neben dem vorstehend erwähnten gamma-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan bis zu einem gewissen Grad versucht worden, um die Haftung an der organisch-anorganischen Grenzfläche zu verbessern; z.B.:

(1) Die japanische Patentveröffentlichung 20871/1969 beschreibt eine Zusammensetzung, in die ein anorganischer Füllstoff einverleibt ist, der mit einer Verbindung der nachstehenden allgemeinen Formel oberflächenbehandelt wurde:



wobei R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeutet, X eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet, Y eine Hydrocarbylgruppe bedeutet, n für eine ganze Zahl von 7 bis etwa 20 steht, a für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, b den Wert 0, 1 oder 2 annimmt, c für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht und $a + b + c = 4$ gilt.

Die vorstehende Zusammensetzung unterscheidet sich jedoch von dem erfindungsgemäßen dentalen Wiederherstellungsmaterial da-

rin, daß in ihr ein monofunktionelles Monomeres als hauptsächliches Monomeres verwendet wird und daß in ihr nur ein grober anorganischer Füllstoff mit einer Teilchengröße von mindestens 0,2 μm verwendet wird. Ferner enthält die Patentschrift keine Beschreibung, die die Anwendung im Bereich der Zahnheilkunde vorschlägt.

(2) J. Jang, H. Ishida und E.P. Plueddeman, Proc. 41st Annual Conference, Reinforced Plastics/Composite Institute, The Society of the Plastics Industry, Session 2-C (1986), beschreiben 11-Methacryloyloxyundecyltrimethoxysilan. Die Druckschrift beschreibt ein Polymerkomposit, das einen Füllstoff umfaßt, der mit der vorstehenden Silanverbindung und einem thermoplastischen Polyesterharz oberflächenbehandelt wurde. Ein (Meth)acrylat-Monomeres als Matrixharz wird jedoch nicht vorgeschlagen. Ferner wird der Füllstoff in einer Weise oberflächenbehandelt, die für das vorstehend erwähnte Silankuppungsmittel nicht wirksam ist, wobei sich die Weise der Behandlung von der vorliegenden Erfindung unterscheidet. Die Druckschrift enthält keine Beschreibung, die die Anwendung im dentalen Bereich vorschlägt.

(3) Nishiyama, The Journal of the Japanese Society for Dental Materials and Devices, Bd. 3(2) (1984), S. 284 bis 294, erwähnt 10-Methacryloyloxydecyltrimethoxysilan. Während in dieser Druckschrift eine Glasplatte mit der Verbindung oberflächenbehandelt wird und der Zustand der behandelten Oberfläche mit dem einer mit dem herkömmlichen gamma-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan behandelten Oberfläche verglichen wird, wird der Einfluß der Behandlung auf feine anorganische Füllstoffe nicht untersucht. Obwohl die Druckschrift ferner die allgemeine Bemerkung enthält, daß 10-Methacryloyloxydecyltrimethoxysilan als Oberflächenbehandlungsmittel für Füllstoffe verwendet werden kann, gibt sie keinerlei konkrete Beschreibung, wie die Verbindung als Oberflächenbehandlungsmittel für dentale Kompositharze zu verwenden ist oder wie Kompositharze hergestellt werden sollen.

(4) Die japanische Offenlegungsschrift 159214/1988 beschreibt ein Oberflächenbehandlungsverfahren eines teilchenartigen, auf Siliciumdioxid basierenden Oxidkomplexes, das zunächst die Behandlung des Komplexes mit einem aliphatischen Amin und anschließend die Behandlung des Komplexes mit einem Silankupplungsmittel umfaßt. kappa-Methacryloyloxydecyltrimethoxysilan wird als Beispiel für ein derartiges Kupplungsmittel verwendet. Das wesentliche technische Merkmal dieses Verfahrens besteht darin, den teilchenartigen Komplex mit einem Silankupplungsmittel nach seiner Neutralisation mit einem Amin zu behandeln, da ein teilchenartiger Komplex mit einer hohen Acidität (pKa von -3,0 bis 3,0 an Oberflächenstellen) verwendet wird. Dementsprechend liegt keine Beschreibung des Einverleibens einer großen Menge eines feinen Füllstoffs mit einer Teilchengröße von 0,1 μm oder weniger in ein Monomeres vor. Es liegt auch keine Beschreibung vor, wie ein dafür geeignetes Silankupplungsmittel gefunden werden kann.

Die vorstehend erwähnten feinen Füllstoffe, insbesondere diejenigen mit einer Teilchengröße von 0,1 μm oder weniger, können in einem Monomeren in einer wesentlich kleineren Menge als gröbere Füllstoffe dispergiert werden, da die feinen Füllstoffe zu einem wesentlichen Anstieg der Viskosität führen. Als Folge davon ist der Vorteil des Einverleibens eines ultrafeinen Füllstoffs mit einer Teilchengröße von 0,1 μm oder weniger, wie eine Verbesserung der mechanischen Festigkeit, der Abriebfestigkeit und der Polierbarkeit, nicht vollständig verwirklicht worden.

Wir haben daher eine Technik zum Einverleiben eines ultrafeinen Füllstoffs in hohen Dichten in ein Monomeres, d.h. eine Harzmatrix, sowie eine Technik zur Verbesserung der Haftung an der Füllstoff-Harzmatrix-Grenzfläche, die die Haltbarkeit von dentalen Wiederherstellungsmaterialien bestimmt, gesucht.

In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß die europäische Patentanmeldung EP-A-156 105 (US-A-4 649 165) ein dentales Wiederherstellungsmaterial, das einen anorganischen

Füllstoff, z.B. Siliciumdioxid, mit einer Teilchengröße von 5 bis 150 nm umfaßt, wobei der Füllstoff mit einem Silan, z.B. (Meth)acrylpropyltrimethoxysilan, beschichtet wird; und ein multifunktionelles Methacrylatmonomeres, z.B. 1,6-Hexandiol-dimethacrylat, beschreibt, wobei der oberflächenbehandelte Füllstoff in einer Menge von etwa 400 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Methacrylatmonomeren, vorliegt.

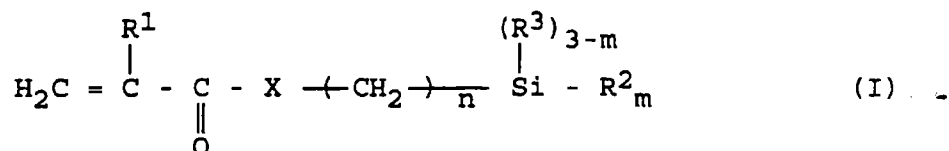
Mit der vorliegenden, nachstehend ausführlich beschriebenen Erfindung werden ein dentales Wiederherstellungsmaterial, das einen ultrafeinen Füllstoff mit einer Teilchengröße von 0,1 μm oder weniger, der darin in hoher Dichte einverleibt ist, umfaßt, wobei das Material eine hohe Festigkeit und ein gutes ästhetisches Aussehen aufweist, und ein dentales Wiederherstellungsmaterial mit einer hervorragenden Haltbarkeit, das eine hohe Festigkeit für eine lange Zeitspanne unter nassen Bedingungen in der Mundhöhle aufrecht erhalten kann, wo das Material wiederholtem Occlusionsdruck ausgesetzt ist, bereitgestellt.

Gemäß einem Aspekt ist die Erfindung auf die kombinierte Verwendung von (a) einem ultrafeinen anorganischen Füllstoff mit einer Teilchengröße von 0,1 μm oder weniger, der mit einem Silankupplungsmittel oberflächenbehandelt ist, das eine (Meth)acryloylgruppe und eine lineare Alkylengruppe mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen umfaßt und (b) einem hydrophoben multifunktionellen (Meth)acrylat gerichtet; wobei der Ausdruck "(Meth)acryloyl" hier entweder Methacryloyl oder Acryloyl und der Ausdruck "(Meth)acrylat" entweder Methacrylat oder Acrylat bedeutet.

Gemäß einem spezielleren Aspekt werden mit der Erfindung dentale Wiederherstellungsmaterialien bereitgestellt, die folgende Bestandteile umfassen:

(a) einen ultrafeinen anorganischen Füllstoff mit einer Teilchengröße von 0,1 μm oder weniger, der in Wasser unlöslich ist und einer Oberflächenbehandlung mit einem Silankupplungs-

mittel der nachstehend angegebenen Formel (I) in einer Menge von mindestens 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Füllstoffs, unterzogen worden ist,



worin R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet, R^2 eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet, R^3 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bedeutet, m den Wert 2 oder 3 hat und n eine ganze Zahl von 8 bis 20 ist; und

(b) eine (Meth)acrylat-Monomerzusammensetzung mit einem Gehalt an mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, mindestens eines hydrophoben multifunktionalen (Meth)acrylats der nachstehenden Formel (II):



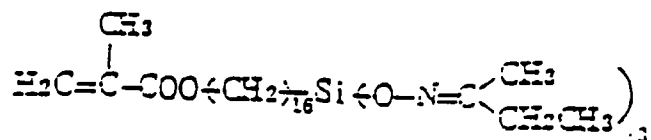
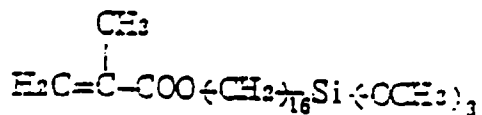
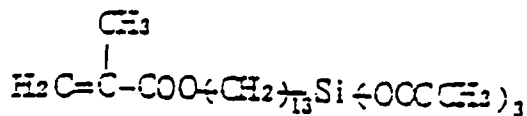
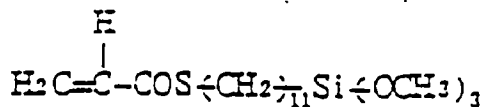
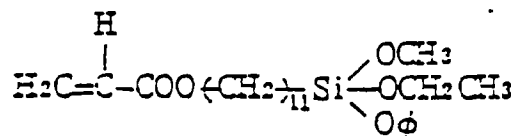
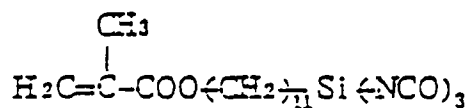
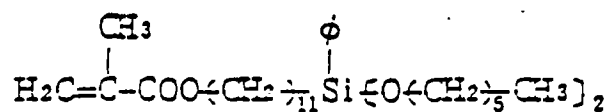
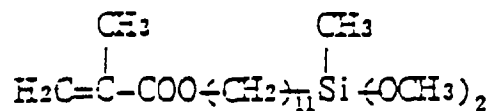
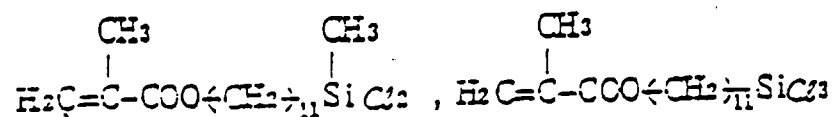
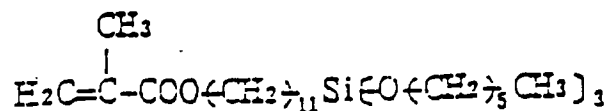
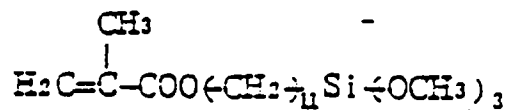
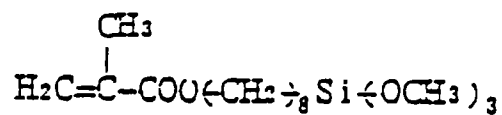
worin R^4 eine organische Gruppe mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet, die aus 1 bis 8 Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen besteht, wobei mindestens eine der Kohlenwasserstoffgruppen mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweist, das Verhältnis der Gesamtzahl der in den Kohlenwasserstoffgruppen enthaltenen Kohlenstoffatome (x) zur Zahl der in der organischen Gruppe enthaltenen Kohlenwasserstoffgruppen (y) die Beziehung $x/y > 3$ erfüllt; R^5 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet und p für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht; wobei der oberflächenbehandelte anorganische Füllstoff in einer Menge von mindestens 100 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Monomerzusammensetzung, vorliegt.

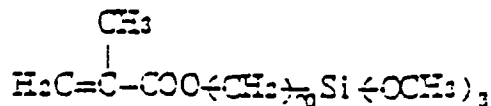
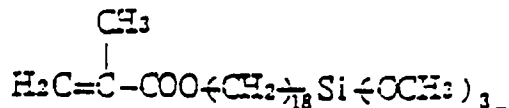
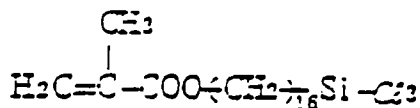
Es werden nun bevorzugt Ausführungsformen der Erfindung beschrieben.

Ein charakteristisches Merkmal der Erfindung besteht in der Verwendung eines ultrafeinen anorganischen Füllstoffs mit einer Teilchengröße von $0,1\ \mu\text{m}$ oder weniger, der mit einem Silankupplungsmittel oberflächenbehandelt ist, das durch die Formel (I) wiedergegeben wird, in Kombination mit einem hydrophoben multifunktionellen (Meth)acrylat, das durch die Formel (II) wiedergegeben wird. Der Ausdruck "Teilchengröße" bedeutet hier das arithmetische Mittel aus der Hauptachse und der Nebenachse der Teilchen.

In dem hydrophoben multifunktionellen (Meth)acrylat werden Wechselwirkungen zwischen den Teilchen des ultrafeinen anorganischen Füllstoffs, wobei diese Teilchen durch Oberflächenbehandlung mit einem Silankupplungsmittel der Formel (I) hochgradig hydrophob gemacht worden sind, wesentlich geschwächt, so daß der Verdickungseffekt (Viskositätserhöhung) der Teilchen verringert wird und der Füllstoff in hohen Verhältnissen einverleibt werden kann. Da ferner das (Meth)acrylat multifunktionell ist, entwickelt sich eine hochgradig vernetzte dreidimensionale Struktur zwischen dem Füllstoff und der Harzmatrix, wobei sich eine hohe Festigkeit zeigt.

Beispiele für R^2 bei dem Silankupplungsmittel (I) umfassen ein Chloratom, eine Alkoxygruppe, eine Isocyanatgruppe, eine Acyloxygruppe und eine Iminoxygruppe, wobei von diesen ein Chloratom, eine Alkoxygruppe und eine Isocyanatgruppe aufgrund ihrer hohen Aktivität besonders bevorzugt werden. Beispiele des Silankupplungsmittels (I) sind nachstehend gezeigt.





Der anorganische Füllstoff mit einer Teilchengröße von 0,1 μm oder weniger muß in Wasser unlöslich sein. Der Ausdruck "unlöslich in Wasser" ist hier so definiert, daß die Sättigungslöslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur nicht mehr als 0,1 Gew.-% betragen darf. Da der Füllstoff das Silankuppungsmittel (I) chemisch binden soll, soll der Füllstoff auf seiner Oberfläche möglichst viele Hydroxylgruppen aufweisen.

Wenn eine Krone wiederhergestellt wird, dann wird es bevorzugt, wenn der Füllstoff das Aussehen des natürlichen Zahns entwickelt, also selbst farblos und transparent ist und einen Brechungsindex aufweist, der dem des nachstehend beschriebenen (Meth)acrylatmonomeren ähnlich ist.

Beispiele für Füllstoffe umfassen auf Siliciumdioxid basierende Mineralien, wie Kaolin, Ton und Glimmer; auf Siliciumdioxid basierende Keramiken oder Gläser, die Oxide, wie Al_2O_3 , B_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , BaO , La_2O_3 , SrO_2 , CaO und P_2O_5 enthalten, insbesondere Lanthangläser, wie Schott GM 31 684^R, Bariumgläser, wie Schott GM 27884^R, Schott 8253^R, Ray-Sorb T-2000^R und Ray-Sorb T-3000^R, Strontiumgläser, wie Schott GM 32087^R und Ray-Sorb T-4000^R, Biogläser und dergl. Ebenfalls vorzugsweise verwendet werden Hydroxylapatit, Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumhydroxid und dergl.

Erfindungsgemäß weisen die vorstehend erwähnten Füllstoffe vorzugsweise eine Acidität an den Oberflächenstellen (pKa-Wert) von mindestens 3,3 auf. Füllstoffe mit einem pKa-Wert

von weniger als 3,3 beschleunigen die Verfärbung von dentalen Wiederherstellungsmaterialien, die sie enthalten, was nicht bevorzugt ist. Die Acidität wird gemäß der Methode, die in K. Tanabe, T. Takeshita: Acid-Base Catalysis, S. 161, hrsg. von Sangyo Tosho, Tokyo (1966), beschrieben ist, gemessen.

Die anorganischen Füllstoffe können in beliebiger Form oder Gestalt ohne irgendeine Beschränkung vorliegen. Verschiedene Formen, wie kugelförmige, gebrochene, nadelähnliche, faserkristalline oder plättchenförmige Formen können verwendet werden, und zwar je nach der beabsichtigten Verwendung der Zusammensetzung.

Der anorganische Füllstoff kann mit Silankupplungsmitteln oberflächenbehandelt werden, und zwar nach bekannten Verfahren zur Oberflächenbehandlung mit Silankupplungsmitteln. Dazu gehören z.B. ein Verfahren, das die Zugabe eines Kupplungsmittels (I) durch Aufsprühen auf einen anorganischen Füllstoff, der in einem Mischer bewegt wird, umfaßt; ein Verfahren, das das Dispergieren eines anorganischen Füllstoffs und eines Kupplungsmittels (I) in einem geeigneten Lösungsmittel und das anschließende Abdestillieren des Lösungsmittels umfaßt; und ein Verfahren, das die Hydrolyse einer hydrolysierbaren Gruppe R^2 des Kupplungsmittels (I) mit einem sauren Katalysator in eine Silanolgruppe in einer wäßrigen Lösung, die anschließende Umsetzung des hydrolysierten Mittels mit einem anorganischen Füllstoff in einer wäßrigen Lösung und die Entfernung des Wassers umfaßt. In jedem Verfahren wird die Reaktion des Kupplungsmittels mit dem Füllstoff durch Erwärmen auf 50 bis 150°C abgeschlossen.

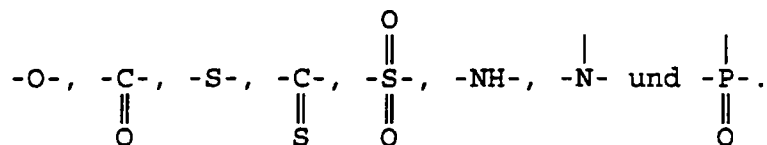
Unter den vorstehend erwähnten Verfahren wird erfindungsgemäß das Verfahren bevorzugt, das das Dispergieren des Silankupplungsmittels (I) und eines anorganischen Füllstoffs in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel und das anschließende Erwärmen der Dispersion auf eine Temperatur von 60 bis 150°C, um die Reaktion der Oberfläche des anorganischen Füllstoffs mit dem Silankupplungsmittel (I) zu bewirken, umfaßt. Beispiele für

das in diesem Verfahren verwendete Kohlenwasserstofflösungs-
mittel sind Hexan, Heptan, Decan, Benzol, Toluol, Ethylben-
zol, Xylol, Mesitylen, Diethylbenzol, Cyclohexan, Chloroform,
Dichlorethan, Trichlorethan, Kohlenstofftetrachlorid und
dergl. Die Reaktion läuft schneller ab, wenn das Lösungsmit-
tel einen Siedepunkt von 150°C oder darunter aufweist und die
Dispersion bis zu seinem Siedepunkt erwärmt wird. Da ferner
die Reaktion der Oberfläche des anorganischen Füllstoffs mit
dem Silankupplungsmittel eine Kondensationsreaktion, wie eine
Dehydrierung, eine Dehydrohalogenierung (Dehydrochlorierung)
oder eine Entfernung von HOR ist, kann die Oberflächenbehand-
lung wirksamer durchgeführt werden, indem Reaktionsnebenpro-
dukte, wie Wasser, Alkohol oder Chlorwasserstoff, mit dem Lö-
sungsmittel aus dem Reaktionssystem abdestilliert werden.
Nachdem die Dispersion für eine ausreichende Zeit, um die Re-
aktion zu vervollständigen, erwärmt worden ist, wird der
Füllstoff aus dem Lösungsmittel durch Filtration, Abdestil-
lieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, Zentrifu-
gation, Lyophilisieren oder dergl. gewonnen und anschließend
getrocknet, um das gesamte Verfahren abzuschließen.

Die Menge des für den anorganischen Füllstoff verwendeten Si-
lankupplungsmittel (I) wird so bestimmt, daß die gewünschten
Eigenschaften des erhaltenen dentalen Wiederherstellungsmate-
rials den höchsten Grad erreichen, bezogen auf Vorversuche.
Die Menge sollte mindestens 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht
des zu behandelnden anorganischen Füllstoffs, betragen. Wenn
sie geringer als dieser Wert ist, dann nimmt die Fülldichte
des Füllstoffs ab, und damit nimmt auch die mechanische Fe-
stigkeit des erhaltenen Wiederherstellungsmaterials ab, was
nicht bevorzugt ist.

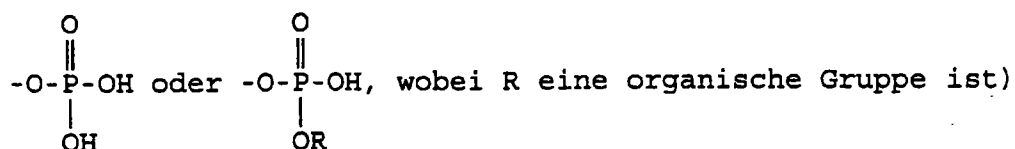
Das erfindungsgemäß verwendete Monomere (b) wird vorzugsweise
je nach Art der beabsichtigten Verwendung des hergestellten
dentalen Wiederherstellungsmaterials ausgewählt. Es sollte
mit dem für die Oberflächenbehandlung verwendeten Silankupp-
lungsmittel (I) und insbesondere mit dem multifunktionellen
(Meth)acrylat der Formel (II) copolymerisieren. Der Ausdruck

"multifunktionell" bedeutet hier, daß das Monomere 2 bis 8 (Meth)acryloyloxygruppen im Molekül aufweist. Ferner umfaßt der Ausdruck "Kohlenwasserstoffgruppe" Gruppen, bei denen Wasserstoffatome durch Halogenatome substituiert sind, und der Ausdruck "organische Gruppe" bedeutet eine Kohlenwasserstoffgruppe oder eine durch Verbinden von mindestens zwei Kohlenwasserstoffgruppen mit mindestens einer Einfachbindungseinheit oder einer zusammengesetzten Bindungseinheit, die derartige Einfachbindungseinheiten umfaßt, gebildete Gruppe, wobei die Einfachbindungseinheit unter folgenden Gruppen ausgewählt ist:



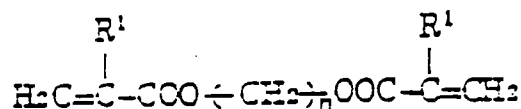
Es bestehen mehrere Beschränkungen hinsichtlich der Molekülstruktur des multifunktionellen (Meth)acrylats, das erfindungsgemäß zur Erzielung einer Füllung mit hoher Dichte verwendet wird. D.h., R^4 in Formel (II) sollte eine hydrophobe, vergleichsweise große organische Gruppe mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen sein. Die organische Gruppe kann entweder eine einzelne Kohlenwasserstoffgruppe sein oder eine zusammengesetzte Struktur annehmen, die aus einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 38 Kohlenstoffatomen besteht, die miteinander über die vorstehend genannten Bindungseinheiten verknüpft sind. Im letzteren Fall sollte mindestens eine der Kohlenwasserstoffgruppen eine hydrophobe Gruppe mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen sein. Es ist erforderlich, daß die Zahl der vorstehend erwähnten Bindungseinheiten eine obere Grenze, bezogen auf die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome, nicht überschreitet, da diese Bindungseinheiten selbst die hydrophobe Beschaffenheit der organischen Gruppe verringern und daher eine Füllung hoher Dichte mit dem Füllstoff verhindern. Daher sollte das Verhältnis der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in R^4 (x) zur Zahl der Kohlenwasserstoffgruppen in R^4 (y) die Beziehung $x/y > 3$ erfüllen. Wenn $x/y \leq$

3, dann wird die Verdickungswirkung groß, und damit wird es schwierig, eine Füllung mit dem Füllstoff bei hoher Dichte zu erzielen. Ferner sollte R^4 keine hochgradig polare funktionelle Gruppe, wie eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Aminogruppe, eine Phosphorsäuregruppe (dies bedeutet

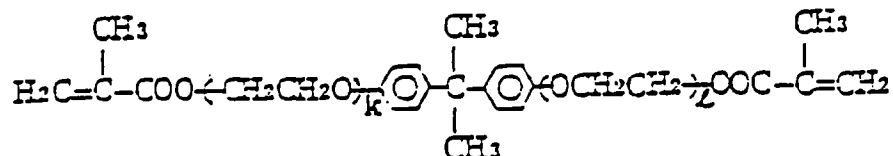
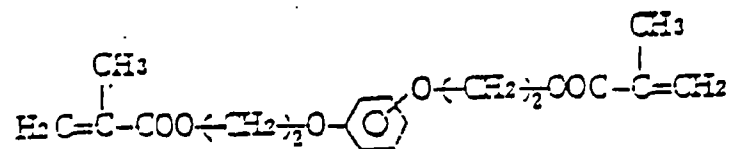
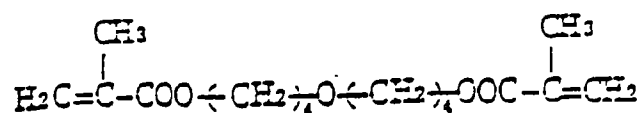


oder eine Thiolgruppe enthalten, da derartige polare Gruppen, die hydrophobe Beschaffenheit der organischen Gruppe R^4 wesentlich verringern.

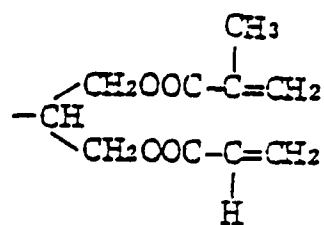
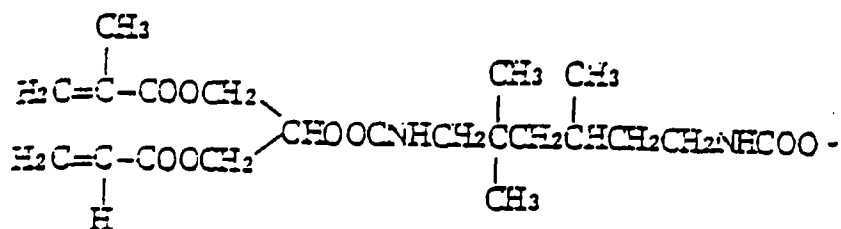
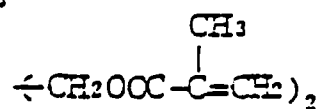
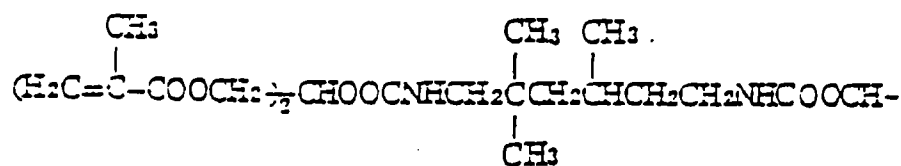
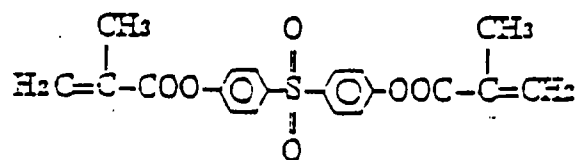
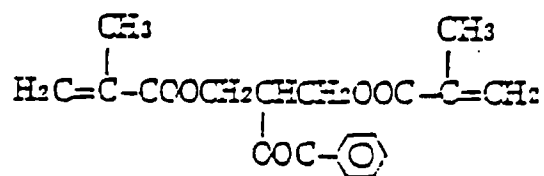
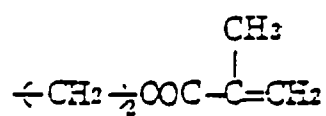
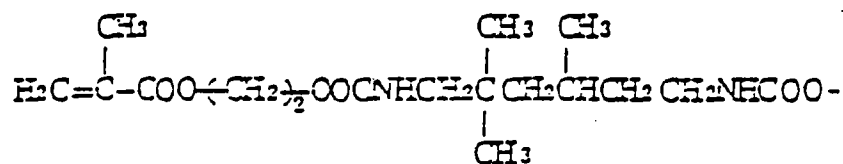
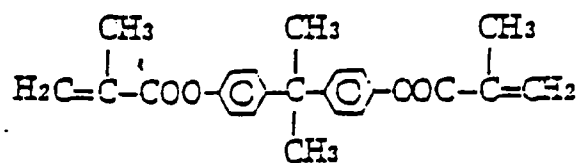
Beispiele des multifunktionellen (Meth)acrylats, das durch die Formel (II) wiedergegeben wird, werden im folgenden angegeben.

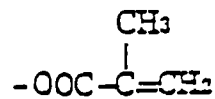
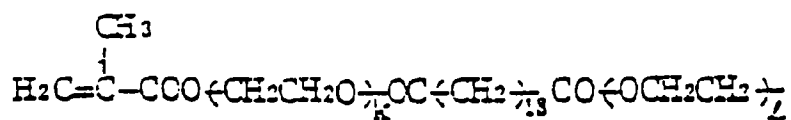
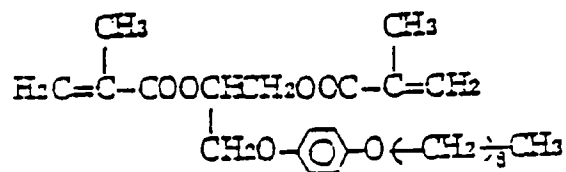
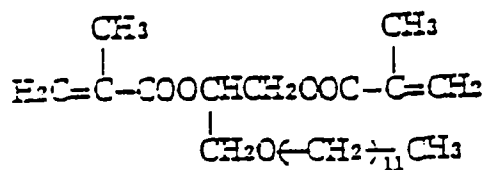
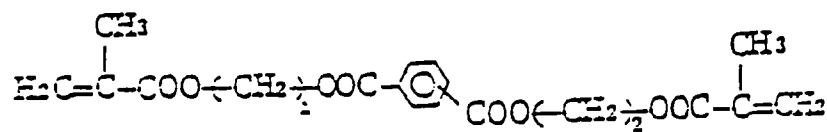
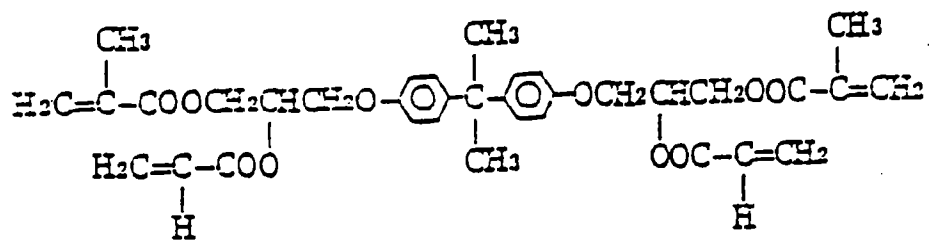


wobei n eine ganze Zahl von 7 bis 20 ist und R^1 eine Methylgruppe oder ein Wasserstoffatom bedeutet,

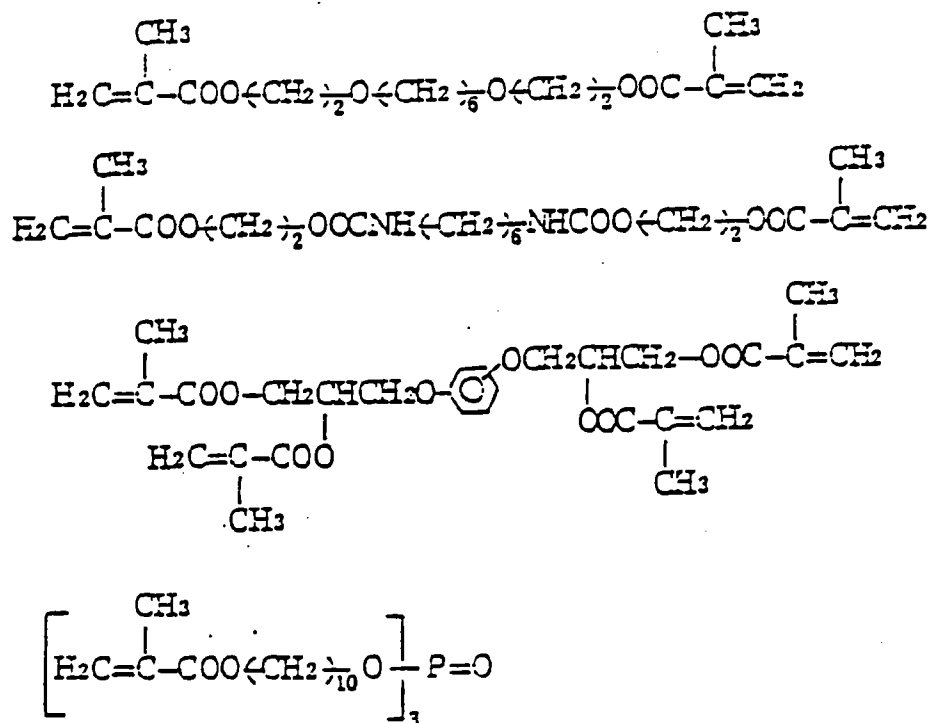


wobei k und l ganze Zahlen sind, die die Bedingung $k + l = 2$ bis 11 erfüllen,





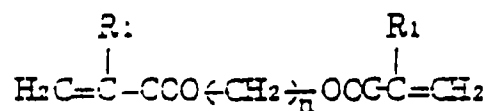
wobei $2 \leq k + 1 \leq 10$ gilt,



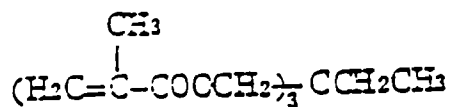
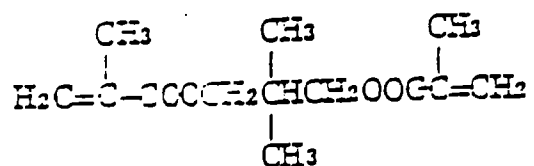
Aus den vorstehend genannten Gründen, d.h. aufgrund einer Füllung mit dem Füllstoff bei hoher Dichte und einer vernetzten Struktur der Harzmatrix, wird das multifunktionelle (Meth)acrylatmonomere in die Monomerzusammensetzung in einer Menge von mindestens 50 Gew.-% und vorzugsweise von mindestens 65 Gew.-% der Monomerzusammensetzung einverleibt.

Während erfindungsgemäß ein multifunktionelles (Meth)acrylat, das nicht durch die Formel (II) wiedergegeben wird, ebenfalls verwendet werden kann, muß es in einem Verhältnis im Bereich von nicht mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerzusammensetzung (b), und vorzugsweise in einem Bereich von nicht mehr als 35 Gew.-% auf der gleichen Basis einverleibt werden.

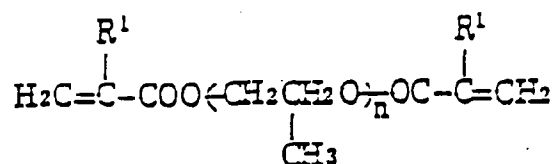
Beispiele für ein derartiges multifunktionelles (Meth)acrylat werden nachstehend angegeben.



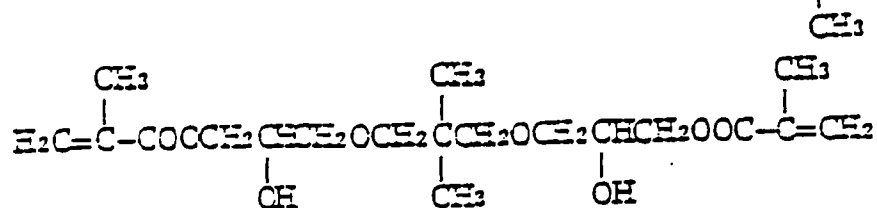
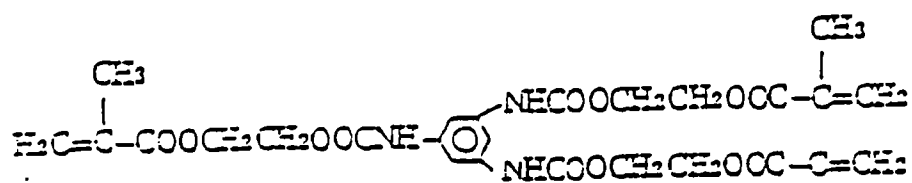
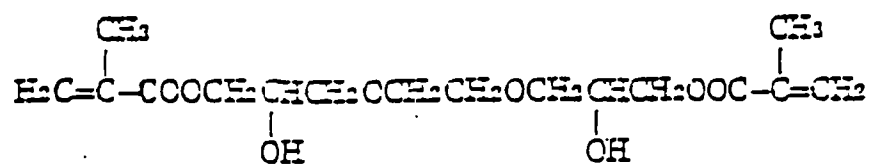
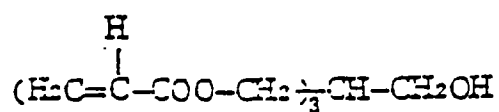
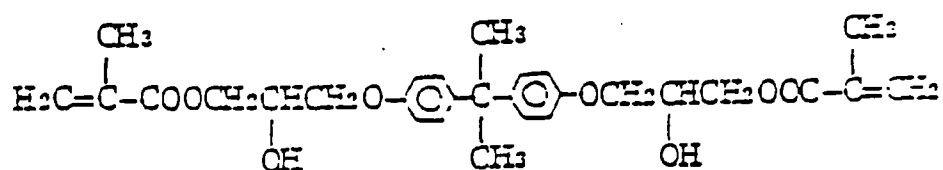
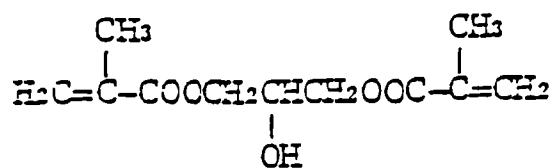
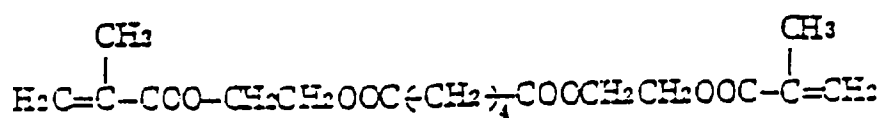
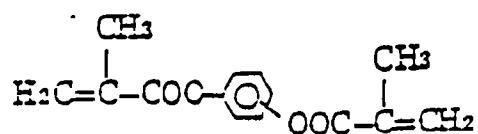
wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist und R¹ eine Methylgruppe oder ein Wasserstoffatom bedeutet,

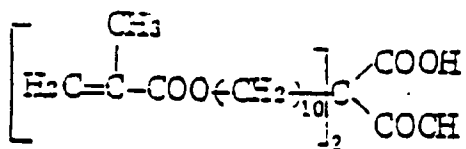
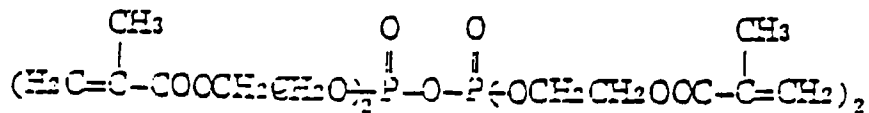
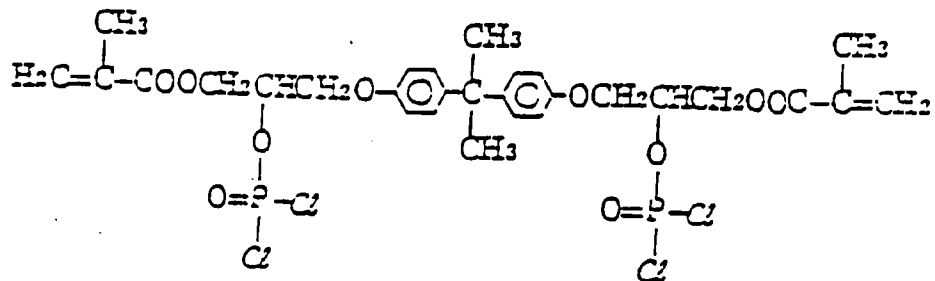
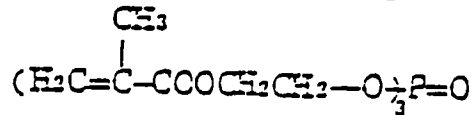
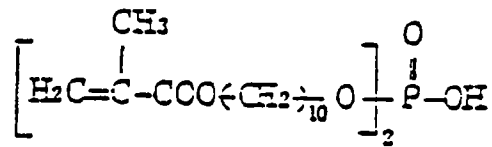
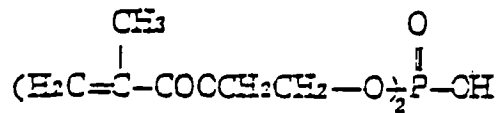


wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und R¹ eine Methylgruppe oder ein Wasserstoffatom bedeutet,



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 13 ist und R¹ eine Methylgruppe oder ein Wasserstoffatom bedeutet,





Als erfindungsgemäß verwendetes (Meth)acrylatmonomeres werden multifunktionelle (Meth)acrylate bevorzugt, und zwar damit das erhaltene dentale Wiederherstellungsmaterial eine hohe mechanische Festigkeit aufweist, und monofunktionelle (Meth)acrylate werden im allgemeinen nicht bevorzugt. In einigen Fällen können jedoch abhängig von der Verwendung und der Aufgabe des herzustellenden Wiederherstellungsmaterials auch monofunktionelle (Meth)acrylate einverleibt werden, und dann ist es bevorzugt, wenn derartige monofunktionelle (Meth)acrylate in einer Menge von nicht mehr als 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der (Meth)acrylate, einverleibt

werden. Ein derartiges Gemisch von (Meth)acrylaten wird in dieser Anmeldung als "Monomerzusammensetzung" bezeichnet. Beispiele für monofunktionelle (Meth)acrylate werden nachstehend angegeben: Methyl-(meth)acrylat, Stearyl-(meth)acrylat, Phenyl-(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl-(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl-(meth)acrylat, gamma-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan, 10-Methacryloyloxydecyldihydrogenphosphat und 4-[2-Methacryloyloxyethyloxycarbonyl]-phthalsäure.

Das Mischungsverhältnis des anorganischen Füllstoffs (a) mit einer Teilchengröße von $0,1\text{ }\mu\text{m}$ oder weniger, der mit einem Silankupplungsmittel (I) behandelt worden ist, mit der Monomerzusammensetzung (b) variiert je nach Verwendung des erhaltenen dentalen Wiederherstellungsmaterials, aber es sollte mindestens 100 Gewichtsteile und insbesondere mindestens 150 Gewichtsteile des Füllstoffs (a), bezogen auf 100 Gewichtsteile der Monomerzusammensetzung (b), betragen.

Der oberflächenbehandelte anorganische Füllstoff mit einer Teilchengröße von $0,1\text{ }\mu\text{m}$ oder weniger kann auch für einen präpolymerisierten Microfüllstoff verwendet werden, der durch Verkneten des anorganischen Füllstoffs (a) mit der Monomerzusammensetzung (b), Aushärten des Gemisches und Brechen des gehärteten Produkts hergestellt wird, verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Wiederherstellungsmaterial, das einen anorganischen Füllstoff (a) mit einer Teilchengröße von $0,1\text{ }\mu\text{m}$ oder weniger und eine Monomerzusammensetzung (b) umfaßt, kann ferner einen vergleichsweise groben anorganischen Füllstoff (c) mit einer Teilchengröße, die $0,1\text{ }\mu\text{m}$ überschreitet und weniger als $100\text{ }\mu\text{m}$ beträgt, umfassen. Die Einverleibung eines derartigen gröberen anorganischen Füllstoffs erhöht weiter die Härte und den Young-Modul des polymerisierten Produkts, die dem von Zahnschmelz nahekommen.

Als gröberer anorganischer Füllstoff können die gleichen Materialien, wie die vorstehend erwähnten anorganischen Füllstoffe mit einer Teilchengröße von $0,1\text{ }\mu\text{m}$ oder weniger ver-

wendet werden, und vorzugsweise werden Gläser und/oder Mineralien, die Siliciumdioxid als Hauptbestandteil enthalten, verwendet. Es ist bevorzugt, wenn derartige gröbere Füllstoffe ebenfalls mit einem Silankupplungsmittel, das durch die Formel (I) wiedergegeben wird, mit gamma-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan oder dergl. oberflächenbehandelt sind. Der Füllstoff (c) wird in einer Menge bis zum 10-fachen des Gesamtgewichts von anorganischem Füllstoff (a) und Monomerzusammensetzung (b) einverleibt.

Das erfindungsgemäße Wiederherstellungsmaterial kann ferner einen präpolymerisierten Microfüllstoff (d) umfassen. Der Ausdruck "präpolymerisierter Microfüllstoff" bezieht sich in dieser Anmeldung auf einen Füllstoff mit einer Kompositstruktur, die einen anorganischen ultrafeinen Füllstoff mit einer Teilchengröße von $0,5\text{ }\mu\text{m}$ oder weniger und eine organische Polymerphase, die mit dem anorganischen ultrafeinen Füllstoff gefüllt ist, umfaßt. Die anorganischen Füllstoffe, die verwendet werden können, sind die gleichen Materialien, die für den anorganischen Füllstoff (a) mit einer Teilchengröße von $0,1\text{ }\mu\text{m}$ oder weniger erfindungsgemäß verwendet werden. Geeignete organische Polymerphasen sind vernetzte Polymere, die durch Polymerisation multifunktionaler (Meth)acrylate gebildet werden. Der anorganische Füllstoff wird, nachdem er im allgemeinen mit einem beliebigen Oberflächenbehandlungsmittel, bei dem es sich um das durch die Formel (I) wiedergegebenen Kupplungsmittel handeln kann, oberflächenbehandelt worden ist, in einer hohen Dichte von mindestens 100 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des organischen Polymeren, einverleibt. Präpolymerisierte Microfüllstoffe (d) mit einer Teilchengröße von 1 bis $100\text{ }\mu\text{m}$ können erfindungsgemäß verwendet werden, und sie werden in einer Menge bis zum 10-fachen des Gesamtgewichts von anorganischem Füllstoff (a) und Monomerzusammensetzung (b) einverleibt.

Das erfindungsgemäße Wiederherstellungsmaterial kann durch Polymerisation zu einem Formkörper durch Anwendung von Energie von außen, wie Erwärmen auf 100°C oder darüber oder Be-

strahlung mit einem Elektronenstrahl ohne irgendeinen Initiator gehärtet werden, aber vorzugsweise wird das Wiederherstellungsmaterial mit einem darin enthaltenen Initiator polymerisiert.

Es bestehen keine besonderen Beschränkungen hinsichtlich der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisationsinitiatoren, und beliebige bekannte Initiatoren können verwendet werden, aber der bevorzugte Initiator wird unter Berücksichtigung der Polymerisierbarkeit des Monomeren und der Polymerisationsbedingungen ausgewählt. Wenn z.B. ein (Meth)acrylat erwärmt wird, um einer Polymerisation zu unterliegen, dann sind bevorzugte Initiatoren organische Peroxide, wie Benzoylperoxid (nachstehend als BPO bezeichnet), Di-tert.-Butylperoxid und Cumolhydroperoxid sowie weitere Verbindungen, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril und 1,1'-Azobis-(cyclohexan-1-carbonitril).

Wenn andererseits eine Polymerisation bei Raumtemperatur durchgeführt wird, dann werden vorzugsweise Redoxinitiatoren, wie Benzoylperoxid/Dimethylanilin, Cumolhydroperoxid/Dimethylanilin, Cumolhydroperoxid/Thioharnstoff, Ascorbinsäure/ Cu^{2+} -Salz, organische Sulfinsäure (oder Salze davon)/Amin/Peroxid; Tributylboran, organische Sulfinsäuren und dergl. verwendet.

Wenn ferner eine Photopolymerisation durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht durchgeführt wird, dann können Redoxsysteme, wie α -Diketon/tertiäres Amin, α -Diketon/Aldehyd und α -Diketon/Mercaptan verwendet werden. Beispiele für α -Diketone sind Campherchinon, Diacetyl, 2,3-Pentandion, Benzyl, Acenaphthenchinon, Phenanthracen und dergl. Beispiele für tertiäre Amine sind N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Ethyl-N,N-Dimethylaminobenzoat, Michlers Keton und dergl. Beispiele geeigneter Aldehyde sind Citroneral, Laurylaldehyd, o-Phthaldialdehyd, p-Octyloxybenzaldehyd und dergl., und Beispiele für Mercaptane sind 1-Decanthiol, Thiosalicylsäure, 2-Mercaptobenzoxazol, 4-Mercaptoacetophenon und dergl. Ebenfalls vorzugsweise verwendet werden Systeme mit α -Diketon/organischem Per-

oxid/Reduktionsmittel, die die vorstehend erwähnten Redoxsysteme mit einem zugegebenen organischen Peroxid umfassen.

Wenn die Photopolymerisation durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht durchgeführt wird, dann sind bevorzugte Initiatoren, zusätzlich zu den vorstehend genannten Initiatoren für die Photopolymerisation unter Verwendung von sichtbarem Licht, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Benzoinmethylether, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Benzophenon, 2-Methylthioxanthon, Diacetyl, Benzaldehyd, Azobisisobutyronitril, Tetramethylthiuramdisulfid und dergl.

Diese Initiatoren werden zu dem Wiederherstellungsmaterial in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomere (b), zugegeben.

Das erfindungsgemäße dentale Wiederherstellungsmaterial kann gegebenenfalls weitere Additive, wie Polymerisationsinhibitoren, UV-Absorber, fluoreszierende Mittel und Pigmente, umfassen.

Das erfindungsgemäße dentale Wiederherstellungsmaterial kann je nach der beabsichtigten Verwendung in verschiedene Formen gebracht werden. Die folgenden Formen sind typische Beispiele.

(i) Einkomponentige Paste oder Flüssigkeit

Der Füllstoff, das Monomere und der Initiator werden zu einer Paste oder Flüssigkeit vermischt. Bei dem Initiator handelt es sich um einen Photopolymerisationsinitiator und/oder einen Initiator für eine Polymerisation bei mittleren oder hohen Temperaturen.

(ii) Zweikomponentige Paste oder Flüssigkeit

Das Oxidationsmittel und das Reduktionsmittel für ein zur Katalyse einer Raumtemperaturpolymerisation fähiges Redox-initiatorsystem werden getrennt entweder mit dem Füllstoff

oder dem Monomeren vermischt, wobei man eine zweikomponentige Paste oder Flüssigkeit erhält.

(iii) Pulver-Flüssigkeits-Form

Diese Form besteht aus einem Pulver, das ein Gemisch des vorstehend erwähnten Reduktionsmittels (oder Oxidationsmittels) und eines Füllstoffpulvers ist, und aus einer Lösung (Flüssigkeit) des vorstehend erwähnten Oxidationsmittels (oder Reduktionsmittels) in dem Monomeren.

(iv) Formkörper

Ein Formkörper wird durch Formen der Zusammensetzungen (i) bis (iii) zu einem Formkörper und anschließendes Aushärten durch Polymerisation hergestellt. Ein typisches Beispiel ist ein künstlicher Zahn.

Das erfindungsgemäße Wiederherstellungsmaterial wird Zahnärzten oder Zahntechnikern in den Formen (i) bis (iii) angeboten, und diese Benutzer formen die Materialien zu verschiedenen Formkörpern und härten sie durch Polymerisation, so daß sie als dentale Materialien dienen.

In den erfindungsgemäßen dentalen Wiederherstellungsmaterialien, die (a) einen anorganischen Füllstoff mit einer Teilchengröße von $0,1\ \mu\text{m}$ oder weniger, der mit einem Silankuppungsmittel (I) behandelt worden ist, und (b) ein hydrophobes multifunktionelles (Meth)acrylat umfassen, kann der ultrafeine Füllstoff mit einer Teilchengröße von $0,1\ \mu\text{m}$ oder weniger in die Harzmatrix in einer wesentlich größeren Menge als herkömmliche Wiederherstellungsmaterialien gefüllt werden. Als Folge davon verwirklicht die Füllung mit hoher Dichte des ultrafeinen Füllstoffs verschiedene günstige Wirkungen, einschließlich Verbesserungen der mechanischen Festigkeit, der Abriebfestigkeit, der Härte und der Polierbarkeit.

Das erfindungsgemäße Wiederherstellungsmaterial weist eine hervorragende Haltbarkeit auf, so daß es die hohe Festigkeit

über eine lange Zeitspanne unter nassen Bedingungen aufrecht erhalten kann.

Ferner wurde überraschenderweise die Handhabung der polymerisierbaren Zusammensetzung in Form einer Paste wesentlich verbessert. So sind die das erfindungsgemäße Wiederherstellungsmaterial enthaltenden Pasten weder klebrig noch fadenartig, und sie weisen eine verbesserte Formänderungsfestigkeit auf (d.h., eine aus der Paste geformte Krone hält ihre Form für eine lange Zeit aufrecht).

Bei dem erfindungsgemäßen Wiederherstellungsmaterial sind bei herkömmlichen Materialien auftretende Probleme, wie Schrumpfung bei Polymerisation, thermische Ausdehnung, Verfärbung und Wasserabsorption des gehärteten Gegenstandes verringert.

Wie vorstehend beschrieben wurde, weist das erfindungsgemäße dentale Wiederherstellungsmaterial verschiedene günstige Eigenschaften, die mit Materialien nach dem Stand der Technik niemals erzielt worden sind, auf, und es ist daher zufriedenstellend als Kompositharz für Vorderzähne und Backenzähne (d.h. als wiederherstellendes Füllungsmaterial, als Prothesematerial für Inlays, Kronen, künstliche Zähne und dergl.) und als Material für die Konstruktion von Brücken.

Weitere Merkmale der Erfindung werden im Verlauf der folgenden Beschreibung beispielhafter Ausführungsformen, die zur Verdeutlichung der Erfindung vorgelegt werden, deutlich. Die Definitionen und Meßmethoden für verschiedene Eigenschaften, die in den Beispielen beschrieben werden, sind am Ende der Anmeldung zusammengefaßt.

Beispiele

Herstellungsbeispiel 1

(Synthese von 8-Methacryloyloxyoctyltrimethoxysilan)

In einem Reaktionsgefäß, das mit einem Rührer ausgestattet war, wurden 50 g 7-Octenylmethacrylat, 250 mg Hydrochinonmo-

nomethylether und 1,5 ml einer 1 %-igen Chloroplatinsäurehexahydrat-Lösung in Tetrahydrofuran vorgelegt, und das Gemisch wurde auf 40°C erwärmt. Zu dem Gemisch wurden allmählich unter Rühren 42 g Trichlorsilan gegeben, während die Temperatur des Gemisches bei 45°C oder darunter gehalten wurde. Nach der Zugabe wurde das Gemisch auf 60°C erwärmt, und die Reaktion wurde eine Stunde bei dieser Temperatur durchgeführt, wobei man 8-Methacryloyloxyoctyltrichlorsilan erhielt.

Anschließend wurden 500 ml Methanol und 100 g Triethylamin in einem Reaktionsgefäß, das mit einem Rührer ausgestattet war, vorgelegt, und das Gemisch wurde auf 0°C abgekühlt. Das vorstehend hergestellte 8-Methacryloyloxyoctyltrichlorsilan wurde in einen Tropftrichter gefüllt, der anschließend mit dem Reaktionsgefäß verbunden wurde. Während die Reaktion in dem Gefäß in einer Atmosphäre von trockenem N₂-Gas kräftig gerührt wurde, wurde das 8-Methacryloyloxyoctyltrichlorsilan allmählich tropfenweise zugegeben. Nach Abschluß der tropfenweisen Zugabe wurde die Temperatur 24 Stunden bei 0°C gehalten und dann auf Raumtemperatur erhöht. Das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches wurde unter Vakuum abdestilliert, und eine große Menge Ethylether wurde zu dem Rückstand gegeben. Nachdem unlösliches Trimethylaminhydrochlorid-Salz durch Filtration entfernt worden war, wurde der Ethylether abdestilliert, wobei man 78 g rohes 8-Methacryloyloxyoctyltrimethoxysilan erhielt. Eine gaschromatographische Analyse zeigte, daß die Reinheit des 8-Methacryloyloxyoctyltrimethoxysilans 87,5 % betrug. Zu der rohen Verbindung wurden 1,0 g wasserfreies Eisen(III)-chlorid gegeben, und das Gemisch wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen. Das Auffangen der Fraktionen bei 143 bis 144°C (0,1 mm Hg) ergab 52 g 8-Methacryloyloxyoctyltrimethoxysilan mit einer Reinheit von 97,0 %.

Eine 10 %-ige Lösung der Verbindung in CDCl₃ wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht, wobei man die folgenden Ergebnisse erhielt:

$\delta = 6,1$ und $5,5$: Ethylenische Protonsignale der Methacryloylgruppe

$\delta = 4,5$: Protonsignal der Methoxygruppe

$\delta = 1,9$: Methylprotonsignal der Methacryloylgruppe

$\delta = 4,2$ bis $4,0$: Signale von dem Sauerstoffatom benachbarten Methylenprotonen

$\delta = 0,8$ bis $0,4$: Signal von dem Siliciumatom benachbarten Methylenprotonen

$\delta = 1,9$ bis $1,0$: Signale anderer Methylenprotonen

Es wurde festgestellt, daß die integrierten Intensitäten der vorstehenden Signale mit den berechneten Werten für 8-Methacryloyloxyoctyltrimethoxysilan übereinstimmen. Im Infrarotabsorptionsspektrum der Verbindung war die Absorption bei 3020 cm^{-1} , die von der Streckschwingung der endständigen Vinylgruppe des 7-Octenylmethacrylats stammt, nicht mehr sichtbar, und stattdessen wurden die Absorption, die von der Deformationsschwingung von Si-C stammt und die Absorption, die von der Gerüstschwingung von Si-O-C stammt, bei 1180 cm^{-1} bzw. 1090 cm^{-1} beobachtet. Dementsprechend wurde die erhaltene Verbindung als 8-Methacryloyloxyoctyltrimethoxysilan identifiziert.

Herstellungsbeispiel 2

(Synthese von 11-Methacryloyloxyundecyltrimethoxysilan)

Gemäß der gleichen Vorgehensweise wie in Herstellungsbeispiel 1 erhielt man 86 g des Rohprodukts von 11-Methacryloyloxyundecyltrimethoxysilan aus 60 g 10-Undecenylmethacrylat.

Eine Lösung wurde durch Auflösen von 50 g des erhaltenen rohen 11-Methacryloyloxyundecyltrimethoxysilans in 500 ml Methanol hergestellt, und die Lösung wurde mit Trockeneis-Ethylether gekühlt, wobei man 11-Methacryloyloxyundecyltrimethoxysilan als Niederschlag erhielt. Die Umkristallisation nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren wurde wiederholt, wobei man 27 g 11-Methacryloyloxyundecyltrimethoxysilan mit einer Reinheit von 97,5 % erhielt.

Eine 10 %-ige Lösung der Verbindung in CDCl_3 wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht, wobei man folgende Ergebnisse erhielt:

$\delta = 6,1$ und $5,5$: Ethylenische Protonensignale der Methacryloylgruppe

$\delta = 4,5$: Protonensignal der Methoxygruppe

$\delta = 1,9$: Methylprotonensignal der Methacryloylgruppe

$\delta = 4,2$ bis $4,0$: Signale von dem Sauerstoffatom benachbarten Methylenprotonen

$\delta = 0,8$ bis $0,4$: Signale von dem Siliciumatom benachbarten Methylenprotonen

$\delta = 1,9$ bis $1,0$: Signale anderer Methylenprotonen

Es wurde festgestellt, daß die integrierten Intensitäten der vorstehenden Signale mit den berechneten Werten für 11-Methacryloyloxyundecyltrimethoxysilan übereinstimmten. Im Infrarotspektrum der Verbindung war die Absorption bei 3020 cm^{-1} , die von der Streckschwingung der endständigen Vinylgruppe des 10-Undecenylmethacrylats stammt, nicht mehr sichtbar, und stattdessen wurden die Absorption, die von der Deformationsschwingung von Si-C stammt, und die Absorption, die von der Gerüstschwingung von Si-O-C stammt, bei 1180 cm^{-1} bzw. 1090 cm^{-1} beobachtet. Dementsprechend wurde die erhaltene Verbindung als 11-Methacryloyloxyundecyltrimethoxysilan identifiziert.

Herstellungsbeispiel 3

(Synthese von 20-Methacryloyloxyeicosyltrimethoxysilan)

Gemäß der gleichen Vorgehensweise wie in Herstellungsbeispiel 1 erhielt man 108 g rohes 20-Methacryloyloxyeicosyltrimethoxysilan aus 93 g 19-Eicosenylmethacrylat. Die erhaltene rohe Verbindung wurde in der gleichen Weise wie in Herstellungsbeispiel 2 gereinigt, und 50 g der rohen Verbindung ergaben 23 g 20-Methacryloyloxyeicosyltrimethoxysilan mit einer Reinheit von 96 %.

^1H -NMR- und IR-Spektrum des erhaltenen Produkts zeigten, daß es sich 20-Methacryloyloxyeicosyltrimethoxysilan handelte.

Beispiel 1

In einem Kolben wurden 50 g Siliciumdioxidpulver mit einer mittleren Teilchengröße von $0,04\ \mu\text{m}$ (OX-50^R, erhältlich von der Firma Nippon Aerosil Co.), 7,5 g des in Herstellungsbeispiel 1 erhaltenen 8-Methacryloyloxyoctyltrimethoxysilans und 500 ml Toluol vorgelegt, und das Gemisch wurde 2 Stunden bei kräftigem Rühren unter Rückfluß erwärmt. Anschließend ließ man das Gemisch abkühlen. Toluol wurde zuerst unter Vakuum abdestilliert, und das restliche Gemisch wurde unter Vakuum 12 Stunden getrocknet und anschließend 2 Stunden unter Vakuum auf 90°C erwärmt, um das Toluol vollständig abzudestillieren, wobei man einen oberflächenbehandelten Füllstoff erhielt.

Eine Monomierzusammensetzung wurde durch Mischen von 35 Gewichtsteilen 1,10-Decandioldimethacrylat, 65 Gewichtsteilen eines Additionsproduktes aus 1 Mol 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat und 2 Mol Glycerindimethacrylat (nachstehend als "U-4TH" bezeichnet) sowie 1 Gewichtsteil Benzoylperoxid hergestellt. Eine pastenartige polymerisierbare Zusammensetzung wurde durch Verkneten von 100 Gewichtsteilen der vorstehend hergestellten Monomierzusammensetzung und 150 Gewichtsteilen des vorstehend erhaltenen oberflächenbehandelten Füllstoffs und anschließendes Entgasen unter Vakuum hergestellt.

Die Pastenkonsistenz (Last: 40 g) der Zusammensetzung ist in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiele 2 bis 8 und Vergleichsbeispiel 1

Man folgte der Vorgehensweise von Beispiel 1 unter Verwendung von OX-50^R, das mit den in Tabelle 1 gezeigten Silankuppungsmitteln anstelle von 8-Methacryloyloxyoctyltrimethoxysilan, das in Beispiel 1 verwendet wurde, oberflächenbehandelt

waren, und erhielt Zusammensetzungen ähnlich denen in Beispiel 1. Ihre Pastenkonsistenz ist in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Nr.	Silankupplungsmittel	Pasten- konsi- stenz (mm)
Beispiel 1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	20,3
, 2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	23,4
, 3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}_2 \end{array}$	24,0
, 4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}_2 \end{array}$	23,7
, 5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \phi \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3)_2 \end{array}$	24,5
, 6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{NCO})_3 \end{array}$	23,8
, 7	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{COS}(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	23,0
, 8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	26,2
Vergleichs- beispiel 1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	13,8

Vergleichsbeispiel 2

Man folgte der Vorgehensweise von Beispiel 1 unter Verwendung von 1 g des gleichen Silankupplungsmittels wie in Beispiel 1 anstelle von 7,5 g des Silankupplungsmittels, wobei man einen oberflächenbehandelten Füllstoff erhielt. Es konnte nicht die gesamte Menge des Füllstoffs dem Monomeren einverleibt werden, und zwar aufgrund des Anstiegs der Viskosität.

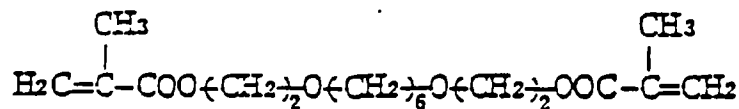
Beispiele 9 bis 17 und Vergleichsbeispiele 3 bis 8

Zusammensetzungen wurden durch Verkneten von 150 Gewichtsteilen des gleichen oberflächenbehandelten anorganischen Füllstoffs wie in Beispiel 2 und 100 Teilen der in Tabelle 2 gezeigten Monomeren hergestellt. Die Zusammensetzungen wurden hinsichtlich ihrer Pastenkonsistenz bewertet (Last: 40 g). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt, wobei die Monomeren dort und auch in der nachfolgenden Beschreibung wie folgt abgekürzt werden.

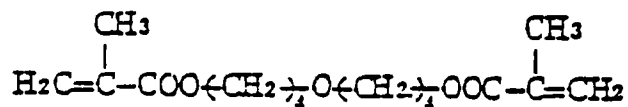
MMA: Methylmethacrylat

DD: 1,10-Decandiol dimethacrylat

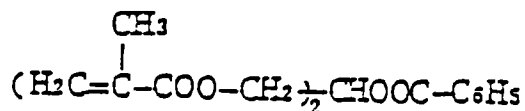
ME-HD: 1,6-Bis-(2-methacryloyloxyethoxy)-hexan



DTMA: Ditetramethylenglycoldimethacrylat

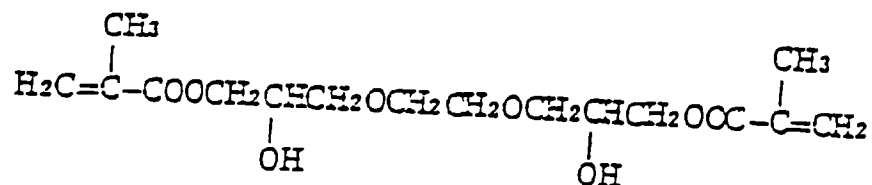


GDM-P: Benzoesäureester von Glycerindimethacrylat



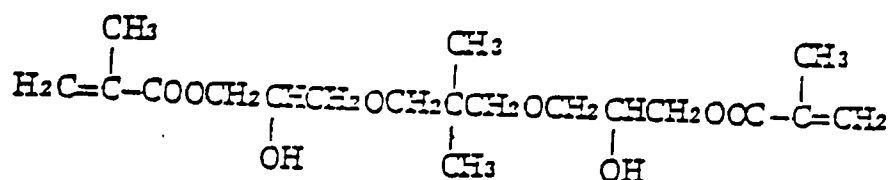
GDM: Glycerindimethacrylat

DHMPE: 1,2-Bis-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)-ethan



PETA: Pentaerythrittriacylat

NPG-HMP: 1,3-Bis-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)-2,2-dimethylpropan



D-2.6E: Bis-(methacryloyloxypolyethoxyphenyl)-propan (mit einem mittleren Gehalt von 2,6 Ethoxygruppen im Molekül)

Bis-GMA: 2,2-Bis-[4-(3-methacryloyloxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl]-propan

U-4TH: Additionsprodukt von 1 Mol 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat und 2 Mol Glycerindimethacrylat

3G: Triethylenglycoldimethacrylat

Tabelle 2

Nummer	Monomeres	Pastenkonsistenz (mm)
Beispiel 9	DD	41,2
Beispiel 10	ME-HD	34,0
Beispiel 11	DTMA	36,1
Beispiel 12	GDM-P	32,5
Vergleichs- beispiel 3	GDM	18,7
Vergleichs- beispiel 4	DHMPE	15,5
Vergleichs- beispiel 5	PETA	18,2
Vergleichs- beispiel 6	NPG-HMP	14,0
Beispiel 13	DD/Bis-GMA = 65/35	33,2
Beispiel 14	DD/Bis-GMA = 50/50	26,7
Vergleichs- beispiel 7	DD/Bis-GMA = 35/65	18,9
Vergleichs- beispiel 8	DHMPE/D-2.6E = 65/35	16,1
Beispiel 15	DHMPE/D-2.6E = 35/65	27,0
Beispiel 16	DD/U-4TH = 50/50	31,2
Beispiel 17	DD/D-2.6 = 50/50	32,3

Es ist aus den Beispielen 9 bis 12 und den Vergleichsbeispielen 3 bis 6 in Tabelle 2 ersichtlich, daß hydrophobe multifunktionelle Methacrylate als Monomere der Paste einen hohen Konsistenzwert verleihen, was eine niedrige Viskosität bedeutet, so daß eine große Menge an Füllstoff verwendet werden kann. Ein Vergleich der Beispiele 13 bis 15 mit den Vergleichsbeispielen 7 und 8 zeigt, daß Zusammensetzungen mit einem Gehalt von weniger als 50 Gew.-% des hydrophoben Methacrylatmonomeren einen zu großen Anstieg der Viskosität verursachen, um eine große Menge an Füllstoff einzuverleiben.

Beispiel 18 und Vergleichsbeispiel 9

Die in Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen pastenartigen polymerisierbaren Zusammensetzungen wurden durch einstündiges Erwärmen auf 130°C unter einem Druck von 1,5 Atmosphären polymerisiert. Die Druckfestigkeit der auf diese Weise erhaltenen Gegenstände ist in Tabelle 3 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 10

Eine Dispersion wurde durch Dispergieren von 20 g OX-50^R (der Füllstoff weist eine Acidität der Oberflächenstellen von +3,3 bis +4,1 auf) in 150 ml Ethanol hergestellt. Zu der erhaltenen Dispersion wurden 2,1 ml n-Propylamin gegeben, und das Gemisch wurde 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 3 g gamma-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan zugegeben, und das Gemisch wurde 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Ethanol unter Verwendung eines Verdampfers abdestilliert worden war, wurde der Rückstand 15 Stunden bei 80°C unter Vakuum getrocknet, wobei man einen oberflächenbehandelten Füllstoff erhielt. Eine polymerisierbare Zusammensetzung ähnlich der in Vergleichsbeispiel 9 wurde unter Verwendung des auf diese Weise erhaltenen Füllstoffs hergestellt, und sie wurde in der gleichen Weise wie in Vergleichsbeispiel 9 bewertet. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3 gezeigt. Die Ergebnisse zeigen, daß keine

Verbesserung der Pastenkonsistenz der Zusammensetzung durch die Aminbehandlung erzielt wurde.

Vergleichsbeispiel 11

Teilchenartiges Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von $1,8 \mu\text{m}$ und einer Teilchengröße-Verteilung von $0,1 \mu\text{m}$ bis $7 \mu\text{m}$ (nachstehend als "Füllstoff FS" bezeichnet) wurde durch Pulverisieren von Quarzglaskörnchen mit einer schwingenden Kugelmühle und anschließendes Sieben erhalten. Die Oberflächenbehandlung wurde mit 100 Gewichtsteilen des auf diese Weise erhaltenen Pulvers und 2 Gewichtsteilen 11-Methacryloyloxyundecyltrimethoxysilan und 200 Gewichtsteilen Toluol in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Eine pastenartige Zusammensetzung wurde durch Verkneten von 150 Gewichtsteilen des auf diese Weise erhaltenen oberflächenbehandelten Füllstoffs und von 100 Teilen des im Beispiel 1 erhaltenen Monomeren hergestellt, und die Pastenkonsistenz und die Druckfestigkeit wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bzw. Beispiel 18 bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Beispiel 19 und Vergleichsbeispiele 12 bis 14

Pastenartige Zusammensetzungen wurden durch Verkneten von 150 Gewichtsteilen der oberflächenbehandelten anorganischen Füllstoffe, die in Beispiel 18 und Vergleichsbeispiel 11 verwendet wurden, und 100 Gewichtsteilen der in Tabelle 3 gezeigten Monomeren, die 1 Gew.-% Benzoylperoxid enthielten, hergestellt, und die Pastenkonsistenz und die Druckfestigkeit wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bzw. Beispiel 18 bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

	Füllstoff (mittlere Teilchengröße)	Oberflächen- behandlungs- mittel	Monomer- zusammen- setzung	Druck- festigkeit (kg/cm ²)	Pasten- konsistenz (mm)
Beispiel 18	OX-50 (0,04 µm)	11-MUS (1)	U-4TH/DD = 65/35	4010	23,4
Vergleichs- beispiel 9	"	gamma-MPS (2)	"	3580	13,8
Vergleichs- beispiel 10	"	"	"	3570	13,5
Vergleichs- beispiel 11	FS (1,8 µm)	11-MUS (1)	"	2820	mindestens 50
Beispiel 19	OX-50 (0,04 µm)	"	U-4TH/MMA = 65/35	3660	27,8
Vergleichs- beispiel 12	"	"	U-4TH/MMA = 35/65	2380	28,1
Vergleichs- beispiel 13	"	"	MMA	1530	33,5
Vergleichs- beispiel 14	FS (1,8 µm)	"	"	1310	mindestens 50

(1): 11-Methacryloyloxyundecyltrimethoxysilan

(2): gamma-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, weisen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die einen ultrafeinen Füllstoff, der mit einem Silankupplungsmittel mit einer langkettigen Alkylengruppe behandelt worden ist, und ein multifunktionelles Methacrylat umfassen, einen hohen Wert für die Pastenkonsistenz in ihrer Pastenform auf, und die daraus erhaltenen gehärteten Gegenstände weisen eine ausgezeichnete mechanische Festigkeit auf.

Vergleichsbeispiel 15

Eine polymerisierbare Zusammensetzung wurde durch Verkneten von 50 Gewichtsteilen des oberflächenbehandelten anorganischen Füllstoffs und 100 Gewichtsteilen des Monomeren, die beide in Beispiel 2 erhalten wurden, hergestellt, und anschließend wurde die Zusammensetzung durch Polymerisation in der gleichen Weise wie in Beispiel 18 gehärtet. Der auf diese Weise erhaltene Gegenstand wies eine Druckfestigkeit von nur 3020 kg/cm² auf. Ein Vergleich dieses Ergebnisses mit Beispiel 18 macht deutlich, daß ein nur in einer kleinen Menge enthaltener Füllstoff zu einer unzureichenden mechanischen Festigkeit führt.

Beispiel 20

Eine polymerisierbare Zusammensetzung wurde durch Verkneten von 300 Gewichtsteilen des im Beispiel 2 erhaltenen oberflächenbehandelten anorganischen Füllstoffs und 100 Gewichtsteilen der in Beispiel 1 erhaltenen Monomerzusammensetzung hergestellt. Die Zusammensetzung wurde eine Stunde auf 130°C unter einem Druck von 1,5 Atmosphären erwärmt, um die Polymerisation zu bewirken. Das gehärtete Material wurde mit einer schwingenden Kugelmühle pulverisiert, und das erhaltene Pulver wurde gesiebt, um einen präpolymerisierten Mikrofüllstoff mit einer mittleren Teilchengröße von 12 µm und einer Teilchengröße-Verteilung von 0,1 bis 100 µm zu erhalten.

Eine Monomerzusammensetzung wurde durch Mischen und Auflösen von 35 Gewichtsteilen 1,10-Decandioldimethacrylat, 65 Gewichtsteilen U-4TH und 0,5 Gewichtsteilen 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid hergestellt. Eine pastenartige Zusammensetzung wurde durch Verkneten von 100 Gewichtsteilen der auf diese Weise hergestellten Monomerzusammensetzung, 400 Gewichtsteilen des vorstehend erhaltenen Füllstoffs und 200 Gewichtsteilen des in Beispiel 2 erhaltenen anorganischen Füllstoffs hergestellt. Die erhaltene Paste zeigte eine Pastenkonsistenz (Last: 1 kg) von 24,2 mm. Die Paste war nicht klebrig und zeigte eine gute Formänderungsfestigkeit, so daß sie also ein hervorragendes dentales Wiederherstellungsmaterial mit guter Verarbeitbarkeit darstellte.

Die Paste wurde 90 Sekunden einer Bestrahlung unter Verwendung einer Xenonlampe (Dentacolor XSR, erhältlich von der Firma Kulzer) unterworfen, um die Polymerisation zu bewirken. Das Produkt wurde weiter 30 Minuten auf 120°C erwärmt, wobei man einen gehärteten Gegenstand erhielt. Der gehärtete Gegenstand zeigte eine Druckfestigkeit von 4520 kg/cm², eine Biegefestigkeit von 1020 kg/cm² und eine Brinellhärte von 48.

Vergleichsbeispiel 16

Unter Verwendung des gleichen anorganischen Füllstoffs wie in Vergleichsbeispiel 1 wurde ein Versuch unternommen, einen präpolymerisierten Mikrofüllstoff mit dem gleichen Füllstoff/Monomer-Verhältnis wie in Beispiel 20 herzustellen. Da jedoch die Viskosität zu hoch war, war es nicht möglich, den gesamten anorganischen Füllstoff mit dem Monomeren zu verkneten.

Beispiel 21

Eine Menge an Borsilicatglas (Pyrex-Glas, erhältlich von der Firma Dow Corning Co.) wurde mit Hilfe einer schwingenden Kugelmühle gemahlen, und das Pulver wurde anschließend gesiebt, um Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 2,4 µm und

einer Verteilung der Teilchengröße von 0,1 bis 20 μm zu erhalten. Eine Dispersion, die 400 Gewichtsteile des auf diese Weise erhaltenen Pulvers, 1000 Gewichtsteile Toluol und 10 Gewichtsteile 11-Methacryloyloxyundecyltrimethoxysilan enthielt, wurde unter Rückfluß 2 Stunden erwärmt. Anschließend ließ man die Dispersion abkühlen. Das Pulver wurde durch Vakuumfiltration gewonnen und 12 Stunden unter Vakuum und anschließend 2 Stunden bei 90°C an der Luft getrocknet, wobei man einen oberflächenbehandelten Füllstoff erhielt. Eine pastenartige polymerisierbare Zusammensetzung wurde durch Verkneten von 650 Gewichtsteilen des auf diese Weise erhaltenen Füllstoffs, 200 Gewichtsteilen des in Beispiel 2 erhaltenen Siliciumdioxidfüllstoffs und 100 Gewichtsteilen der in Beispiel 20 erhaltenen Monomierzusammensetzung und anschließende Entgasung unter Vakuum erhalten. Die Pastenkonsistenz der Paste wurde unter einer Last von 1 kg gemessen. Die Paste wurde mit einer Xenonlampe (Dentacolor XSR, erhältlich von der Firma Kulzer) bestrahlt, um einer Photopolymerisation zu unterliegen. Das erhaltene Produkt wurde ferner durch 30-minütiges Erwärmen auf 120°C gehärtet. Das gehärtete Produkt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 20 bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 17

Gemäß der Vorgehensweise von Beispiel 21 unter Verwendung des in Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Siliciumdioxidfüllstoffs anstelle des in Beispiel 21 verwendeten Siliciumdioxidfüllstoffs erhielt man eine Monomierzusammensetzung mit dem gleichen Füllstoff/Monomer-Verhältnis wie in Beispiel 21. Die Gesamtmenge an Füllstoff konnte der Monomierzusammensetzung aufgrund des Anstiegs der Viskosität nicht einverleibt werden.

Vergleichsbeispiel 18

150 Teile des oberflächenbehandelten ultrafeinen Siliciumdioxidfüllstoffs und 100 Teile der Monomierzusammensetzung von Vergleichsbeispiel 1 wurden verknetet. Zu dem Gemisch wurde

nach und nach ein mit gamma-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan anstelle von 11-Methacryloyloxyundecyltrimethoxysilan, das in Beispiel 21 verwendet wurde, behandelter Borsilicatglasfüllstoff gegeben, bis die Pastenkonsistenz etwa das gleiche Niveau wie in Beispiel 21 erreichte. 300 Gewichtsteile des Glasfüllstoffs konnten verknetet werden. Die Ergebnisse der Bewertung der auf diese Weise erhaltenen Zusammensetzung sind ebenfalls in Tabelle 4 gezeigt.

Beispiel 22 und Vergleichsbeispiele 19 und 20

Die in Tabelle 4 gezeigten Zusammensetzungen wurden unter Verwendung der anorganischen Füllstoffe von Beispiel 21 und den Vergleichsbeispielen 17 und 18 hergestellt und in der gleichen Weise wie vorstehend bewertet. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

	Bsp. 21	Bsp. 22	Vgl.- bsp. 18	Vgl.- bsp. 19	Vgl.- bsp. 20
polymerisier- bares Monomeres	Zusammensetzung U-4TH/DD = 65/35 einverleibte Gewichtsteile	U-4TH/DD = 65/35 100	U-4TH/DD = 65/35 100	U-4TH/DD = 65/35 100	U-4TH/DD = 65/35 100
ultrafeiner Füllstoff	Oberflächenbe- handlungsmittel einverleibte Gewichtsteile	11-MUS (1) 11-MUS 150	gamma-MPS gamma-MPS 150	gamma-MPS 150	11-MUS 50
Glasfüllstoff	Oberflächenbe- handlungsmittel einverleibte Gewichtsteile	11-MUS 350	gamma-MPS (2) gamma-MPS 300	11-MUS 380	11-MUS 500
Pastenkonsistenz (mm)	20,2	20,8	19,9	20,4	22,6
Druckfestigkeit (kg/cm ²)	5620	5230	3990	4530	4230
Biegefestigkeit (kg/cm ²)	1770	1530	1410	1440	1610
Brinell-Härte	92	81	66	68	73

(1) : 11-Methacryloyloxyundecyltrimethoxysilan

(2) : gamma-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan

Beispiel 23

Ein Gemisch, das 50 Gewichtsteile eines ultrafeinen gamma-Aluminiumoxids mit einer mittleren Teilchengröße von $0,02\ \mu\text{m}$ (Aluminum Oxide C^R, erhältlich von der Firma Nippon Aerosil Co.), 10 Gewichtsteile 11-Methacryloyloxyundecyltrimethoxysilan und 500 ml Toluol enthielt, wurde unter Rückfluß 2 Stunden bei kräftigem Rühren erwärmt. Anschließend ließ man das Gemisch abkühlen. Das Toluol wurde zunächst im Vakuum abdestilliert, und das restliche Gemisch wurde unter Vakuum 12 Stunden getrocknet und anschließend 2 Stunden auf 90°C unter Vakuum erwärmt, um das Toluol vollständig abzudestillieren, wobei man einen oberflächenbehandelten ultrafeinen Aluminiumoxidfüllstoff erhielt. Danach wurde eine Menge an Lanthanglaspulver (GM 31684^R, erhältlich von der Firma Schott) pulverisiert und gesiebt, wobei man ein Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von $2,8\ \mu\text{m}$ und einer Teilchengröße-Verteilung von 0,1 bis $10\ \mu\text{m}$ erhielt. Die Oberflächenbehandlung wurde mit 100 Gewichtsteilen des auf diese Weise erhaltenen Pulvers und 2 Gewichtsteilen 11-Methacryloyloxyundecyltrimethoxysilan in der gleichen Weise wie für das Borsilicatglas in Beispiel 21 durchgeführt.

Eine Monomerzusammensetzung wurde durch Vermischen von 30 Gewichtsteilen D-2.6E, 35 Gewichtsteilen U-4TH, 35 Gewichtsteilen DD und 0,5 Gewichtsteilen 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid hergestellt.

Unter Verwendung dieser Füllstoffe und der auf diese Weise erhaltenen Monomerzusammensetzung wurde eine in Tabelle 5 gezeigte polymerisierbare Zusammensetzung hergestellt und in der gleichen Weise wie in Beispiel 21 bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 21

Die Oberflächenbehandlung wurde mit 50 Gewichtsteilen gamma-Aluminiumoxidpulver von Beispiel 23 und 10 Gewichtsteilen

gamma-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan durchgeführt. Mit diesem Füllstoff wurde anschließend eine polymerisierbare Zusammensetzung mit dem gleichen Füllstoff/Monomer-Verhältnis wie in Beispiel 23 erhalten. Aufgrund des Anstiegs der Viskosität konnte jedoch nicht die Gesamtmenge an Füllstoff mit der Monomierzusammensetzung geknetet werden.

Vergleichsbeispiel 22

Eine polymerisierbare Zusammensetzung mit den in Tabelle 5 gezeigten Bestandteilen und dem dort angegebenen Füllstoff/Monomer-Verhältnis wurde unter Verwendung des in Vergleichsbeispiel 21 erhaltenen oberflächenbehandelten Aluminiumoxidfüllstoffs hergestellt und in der gleichen Weise wie in Beispiel 23 bewertet. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5

	Bsp. 23	Vgl. bsp. 22
Monomeres	D-2.6E/U-4TH/DD = 30/35/35	D-2.6E/U-4TH/DD = 30/35/35
Zusammensetzung		
Gewichtsteile	100	100
ultrafeiner Füllstoff		
Oberflächenbe- handlungsmittel	11-MUS	gamma-MPS
Gewichtsteile	200	150
Glasfüllstoff		
Oberflächenbe- handlungsmittel	11-MUS	11-MUS
Gewichtsteile	800	350
Pastenkonsistenz (mm)	20,5	20,6
Druckfestigkeit (kg/cm ²)	5920	4820
Biegefestigkeit (kg/cm ²)	1680	1480
Brinell-Härte	92	66

Beispiel 24

Testkörper zu Bestimmung der Biegefestigkeit wurden unter Verwendung der in Beispiel 21 erhaltenen polymerisierbaren Zusammensetzung und nach dem gleichen Härungsverfahren wie in Beispiel 21 hergestellt. Die Testkörper wurden zur schnelleren Alterung eingetaucht in Wasser bei 70°C aufbewahrt. Die Biegefestigkeit wurde nach 1 Tag, 10 Tagen, 30 Tagen und 100 Tagen des Eintauchens gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 23

Eine Monomierzusammensetzung wurde durch Mischen und Auflösen von 65 Gewichtsteilen Bis-GMA, 35 Gewichtsteilen 3G und 0,5 Gewichtsteilen 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid hergestellt.

Eine polymerisierbare Zusammensetzung wurde durch Verkneten von 100 Gewichtsteilen der vorstehend erhaltenen Monomierzusammensetzung, 150 Gewichtsteilen OX-50, das mit gamma-MPS oberflächenbehandelt worden war, und 300 Gewichtsteilen eines mit gamma-MPS oberflächenbehandelten Borsilicatglases hergestellt, wobei die beiden letzteren in Vergleichsbeispiel 18 erhalten wurden. Die Zusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 24 bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt.

Biegefestigkeit (kg/cm ²)					
eingetaucht in Wasser bei 70°C:					
	Anfang	1 Tag	10 Tage	30 Tage	100 Tage
Beispiel 24	1770	1680	1670	1640	1620
Vergleichs- beispiel 23	1450	1330	1280	1150	1020

Aus Tabelle 6 wird deutlich, daß das erfindungsgemäße Wiederherstellungsmaterial seine hohe Festigkeit über eine lange

Zeitspanne in Wasser bei 70°C aufrechterhält, also eine hervorragende Wasserbeständigkeit aufweist.

Den vorstehenden Beispielen wurden die nachstehenden Definitionen und Meßmethoden der verschiedenen Merkmale zugrunde gelegt.

(i) Mittlere Teilchengröße und Teilchengröße-Verteilung

Für die ultrafeinen Pulver mit einer Teilchengröße von 0,1 μm oder weniger wurde die Teilchengröße auf der Grundlage von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen oder durch Umrechnung der nach der BET-Methode bestimmten spezifischen Oberfläche bestimmt. Für Füllstoffe mit einer Teilchengröße von mehr als 0,1 μm wurde ein automatischer Analysator der Teilchengröße des Typs Horiba Model CAPA 500 verwendet. Die Messung wurde mit einer Lichtdurchlässigkeitstechnik mit Zentrifugen- und Schwerkraftabsetzung durchgeführt.

(ii) Pastenkonsistenz

Für pastenartige Zusammensetzungen, die durch Verknüten einer festgelegten Menge eines Monomeren und einer festgelegten Menge eines oberflächenbehandelten anorganischen Füllstoffs erhalten wurden, kann festgestellt werden, daß die maximal einverleibte Menge des Füllstoffs umso größer ist, je niedriger die Viskosität der Paste ist.

In den Beispielen wurde der auf folgende Weise gemessene Wert als "Konsistenz" definiert und als Index für die Menge des der Monomerzusammensetzung einverleibten oder einzuverleibenden Füllstoffs verwendet. 0,5 ml der Paste wurden abgewogen. Man ließ sie bei konstanter Raumtemperatur von 25°C 24 Stunden stehen. Dann wurde die Paste in der Mitte einer Glasplatte (5 x 5 cm) aufgehäuft. Eine weitere Glasplatte (5 x 5 cm) wurde dann vorsichtig unter einer Last von 40 g oder 1 kg darauf angeordnet. Nach 120 Sekunden wurden die große Achse und die kleine Achse des oval ausgedehnten Pastenkörpers durch die obere Glasplatte hindurch gemessen. Das arithmetische Mittel der beiden Werte wurde dann als Konsistenz ver-

wendet. Die Messung wurde bei 25°C durchgeführt, und die in den Tabellen angegebenen Konsistenzwerte sind jeweils der Mittelwert aus drei unabhängigen Messungen.

(iii) Biegefestigkeit

Eine Probe der Paste wurde in einer Form von 2 x 2 x 30 mm gefüllt und unter den beschriebenen Bedingungen gehärtet. Der gehärtete Gegenstand wurde anschließend der Form entnommen. Der auf diese Weise erhaltene Probekörper wurde 24 Stunden in Wasser bei 37°C gelagert und dann einem Dreipunkt-Biegeversuch auf einer Instron-Universal-Testvorrichtung unterworfen (Spannweite zwischen den Kanten der Endhalterung = 20 mm; Geschwindigkeit der Kopfplatte = 1 mm/min). Die in den Tabellen angegebenen Werte sind Mittelwerte aus 10 Messungen (10 Prüfkörper).

(iv) Druckfestigkeit

Eine Probe der Paste wurde in eine zylindrische Form mit 4 mm Durchmesser und 4 mm Höhe gefüllt und auf die vorstehend beschriebene Weise durch Polymerisation gehärtet. Der Formkörper wurde der Form entnommen, 24 Stunden in Wasser bei 37°C getaucht und dann auf einer Instron-Universal-Testvorrichtung mit einer Geschwindigkeit der Kopfplatte von 2 mm/min getestet. Die Werte sind Mittelwerte von 10 Prüfkörpern.

(v) Brinellhärte

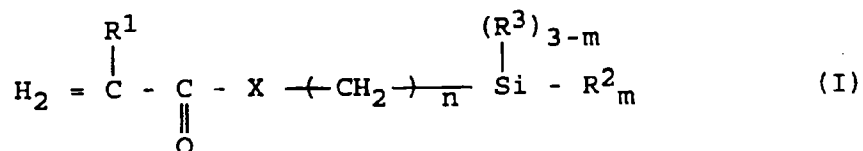
Eine Probe der Paste wurde in eine Form mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 5 mm gefüllt, ein Deckglas wurde unter Druck mit der oberen Oberfläche der Probe in Kontakt gebracht, und das Aushärten durch Polymerisation wurde unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen durchgeführt.

Der gehärtete Prüfkörper wurde der Form entnommen und die Fläche, die in Kontakt mit dem Glas gehalten worden war, wurde mit einem Schleifpapier mit einem Schleifmittel 220 bis auf eine Tiefe von 0,5 mm geschliffen und dem Test unterworfen.

Patentansprüche

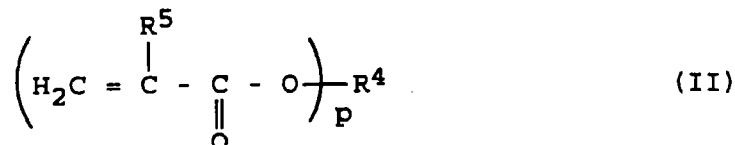
1. Dentales Wiederherstellungsmaterial, das folgende Bestandteile umfaßt:

(a) einen ultrafeinen anorganischen Füllstoff mit einer Teilchengröße von 0,1 µm oder weniger, der in Wasser unlöslich ist und einer Oberflächenbehandlung mit einem Silankupplungsmittel der nachstehend angegebenen Formel (I) in einer Menge von mindestens 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Füllstoffs, unterzogen worden ist,



worin R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet, R² eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet, R³ eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bedeutet, m den Wert 2 oder 3 hat und n eine ganze Zahl von 8 bis 20 ist; und

(b) eine (Meth)acrylat-Monomerzusammensetzung mit einem Gehalt an mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, mindestens eines hydrophoben multifunktionalen (Meth)acrylats der nachstehenden Formel (II)



worin R⁴ eine organische Gruppe mit 7 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeutet, die aus 1 bis 8 Kohlenwasserstoffgruppen mit 2

bis 40 Kohlenstoffatomen besteht, wobei mindestens eine der Kohlenwasserstoffgruppen mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweist, das Verhältnis der Gesamtzahl der in den Kohlenwasserstoffgruppen enthaltenen Kohlenstoffatome (x) zur Zahl der in der organischen Gruppe enthaltenen Kohlenwasserstoffgruppen (y) die Beziehung $x/y > 3$ erfüllt; R^5 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet und p für eine ganze Zahl von 2 bis 8 steht; wobei der oberflächenbehandelte anorganische Füllstoff in einer Menge von mindestens 100 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Monomierzusammensetzung, vorliegt.

2. Dentales Wiederherstellungsmaterial nach Anspruch 1, wobei das Material ferner einen anorganischen Füllstoff mit einer Teilchengröße von $0,1 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$ umfaßt.

3. Dentales Wiederherstellungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Material ferner einen präpolymerisierten Mikrofüllstoff mit einer Teilchengröße von $0,1 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$ umfaßt.

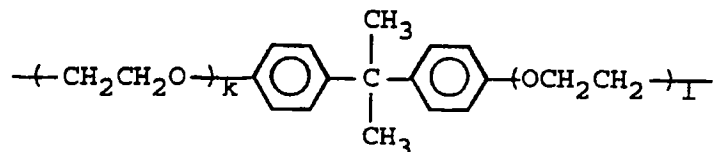
4. Dentales Wiederherstellungsmaterial nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei das Material ferner einen Polymerisationsinitiator umfaßt.

5. Dentales Wiederherstellungsmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Silankupplungsmittel durch die Formel (I) wiedergegeben wird, in der R^1 eine Methylgruppe bedeutet, R^2 eine Alkoxygruppe bedeutet, X ein Sauerstoffatom bedeutet und m den Wert 3 hat.

6. Dentales Wiederherstellungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei es sich bei dem anorganischen Füllstoff um Siliciumdioxid handelt.

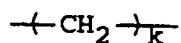
7. Dentales Wiederherstellungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei es sich bei dem anorganischen Füllstoff um Aluminiumoxid handelt.

8. Dentales Wiederherstellungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das hydrophobe multifunktionelle (Meth)acrylat durch die Formel (II) dargestellt wird, in der R^4 eine organische Gruppe bedeutet, die durch folgende Formel dargestellt wird:



wobei k und l ganze Zahlen sind, die die Bedingung $0 \leq k + l \leq 7$ erfüllen, und p den Wert 2 hat.

9. Dentales Wiederherstellungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das hydrophobe multifunktionelle (Meth)acrylat durch die Formel (II) wiedergegeben wird, in der R^4 eine organische Gruppe bedeutet, die durch folgende Formel wiedergegeben wird:



in der k für eine ganze Zahl von 7 bis 20 ist und p den Wert 2 hat.

10. Dentales Wiederherstellungsmaterial nach Anspruch 1, wobei das Material in Form eines geformten Gegenstands, der durch Polymerisation der Monomerzusammensetzung erhalten wurde, vorliegt.